

海産二枚貝による有機コバルト錯体と無機
イオン形コバルトの濃縮ならびに排出に関する研究

木村 雄一郎*, 小川 喜弘*
本田 嘉秀* 桂山 幸典**

**Studies on the Concentration and Elimination of Radiocobalt in
Organic Complexed and Ionic Forms by Mussel, *Mytilisepta virgatus***

Yuichiro KIMURA*, Yoshihiro OGAWA*,
Yoshihide HONDA* and Kosuke KATSURAYAMA**

(Received October 12, 1981)

Paper electrophoretic behavior of cobalt in sea water media with or without glycine was investigated under laboratory conditions. No detectable change in the apparent electrophoretic mobility of synthesized trisglycinato cobalt (III) complex in a simple sea water medium was observed during the ageing period of 41 days under continuous aeration at $15 \pm 2^\circ\text{C}$. Cobaltous ion in a sea water medium without glycine was hydrolyzed and diffuse electrophoretic zone was observed with ageing. After 15 days ageing the formation of cobaltous sulfate was confirmed by means of infra-red spectrophotometry on eluted spot sample. The complex formation of cobalt with glycine in sea water media seemed to be almost complete after 3 hours at 70°C and then 2 hours at room temperature. Also the increase in the concentration of glycine in sea water showed much and more rapid formation of the complex. The uptake and elimination of the different chemical forms of radiocobalt by mussel, *Mytilisepta virgatus*, were studied under laboratory conditions. The synthesized ^{57}Co -trisglycinate and ^{60}Co in cobalt chloride were used as tracers for organic complexed and ionic cobalt, respectively. The physico-chemical characteristics of organic and ionic cobalt in rearing waters were also investigated. The rates of uptake, the turnover rates and the concentration factors for organic cobalt in both the soft parts and the shell of mussel were smaller than those for ionic cobalt from the analysis based on the exponential model. In the uptake experiments, the exchanged cobalt in the soft parts of mussel could be calculated to be 0.26% for organic cobalt and 1.93% for ionic cobalt at equilibrium state, respectively. The whole-body retention curves of both radiocobalt consisted of at least the two components. The initial elimination of organic cobalt was larger than that of ionic cobalt. Mass balance calculations at the conclusion of the uptake experiments showed a remarkable difference between the distributions of organic and ionic cobalt in the systems.

* Department of Nuclear Reactor Engineering
Faculty of Science and Technology.

** Health Physics Division, Research Reactor In-
stitute, Kyoto University.

* 理工学部原子炉工学科

** 京都大学原子炉実験所

KEYWORDS

Organic complexed cobalt, Marine bivalve, Uptake and elimination, Marine Radioecology, Radiocobalt, High-Voltage Paper Electrophoresis, Infra-Red Spectrophotometry, Physico-chemical Behaviour of Radiocobalt.

I 緒 言

放射性コバルトは動力炉冷却水中に存在する主要な中性子誘導放射性物質であり、また海産生物による濃縮係数が比較的高いことから注目されている^{1),2)}。

冷却水中の放射性コバルトは、主としてイオン形で放出され海水中で比較的短時日の間はお単一なカチオンとして存在することが知られているが^{3),4)}、コバルトなどの遷移元素はその原子価が変化するとともに有機物と錯体を形成する傾向が強いこともよく知られており、最近の調査研究によると溶存有機物質の豊富な沿岸海水中ではかなりの部分が有機錯化合物とくにシアノコバラミンを含む芳香族アミン化合物として存在することが報告されている^{5),6)}。

Callahan⁶⁾ らによると Co^{2+} はアルカリ媒質中において Co^{3+} に空気酸化されるので、海水の pH 領域 (pH 8 前後) では酸化され比較的安定な有機配位錯体を作る可能性のあることが報告されている。

しかし、一方 Fukai⁷⁾ は自然環境条件のような低濃度ではイオン形コバルトと溶存有機物質の錯体形成の反応速度は濃度の上昇をきたすような不均一界面がない場合には遅いこと、および $\text{V}\cdot\text{B}_{12}$ 型の有機コバルトの割合がそんなに多くないことを示している。

筆者らは、海水中の無機コバルトイオンがキレート樹脂にはほぼ定量的に吸着されることを利用して、その吸着率の減少から有機コバルト錯体の生成を検討した結果、溶存有機物質の存在しない対照にくらべて塩酸グリシン ($4.5 \times 10^{-4}\text{M}$)、アラニン ($5.6 \times 10^{-4}\text{M}$) およびアスパラギン酸 ($3.8 \times 10^{-4}\text{M}$) の存在、あるいはプランクトン保存培養液を含む海水中ではキレート樹脂に吸着するイオン形のコバルトが減少し、有機形コバルトの生成が認められた⁸⁾。

溶媒抽出法においても同様な結果が得られ、さらにセフェデックスゲル透過クロマトグラフ法による分離からイオン形あるいは無機形のコバルトよりも高分子の有機コバルトの存在することが確認された⁸⁾。

また鈴木⁹⁾ の実験結果からも有機物の存在では遊離イオン形のコバルトが減少することが示されている。

生物移行に関しては、Ericson¹⁰⁾ および Lowman¹¹⁾ の実験から無機イオン形と $\text{V}\cdot\text{B}_{12}$ 型 (シアノコバラミン) の有機コバルトでは海藻類あるいは二枚貝によるそれらの取り込みパターンが異なることが報告されており、また EDTA やグリシンなどのキレート剤の共存によりアサリによる無機イオン形の放射性コバルトの摂取、蓄積が影響されることがすでに報告¹²⁾ されているが、有機コバルトとしてのアミノ酸錯体^{13),14)} についての生物学的挙動については全く知られていない。

貝類による放射性物質のとり込みの研究には、二枚貝の一種であるムラサキイノコ貝あるいはムラサキイガイが実験材料としてよく用いられるが、これらの貝は世界中の沿岸水域に広く分布していることから世界的規模での海洋環境の放射能汚染を知る上での指標生物とされている。

そこで本研究においてもムラサキイノコ貝を用いて、有機コバルト錯体として合成したトリスグリシナトコバルト錯体¹⁵⁾ と無機イオン形コバルトの摂取、蓄積および排出についての比較実験を行った。

なお生物実験に先立ち海水中においてコバルトイオンとグリシンが溶存する場合に、グリシナトコバルト錯体が生成されることを高電圧濾紙電気泳動法による分離と赤外吸収スペクトル分析によって検討した^{15),16)}。

一方、グリシンの存在しない海水中でのコバルトイオンの存在形態についても上記分離法および分析法によって究明した。

生態系への放射能あるいは放射線影響の評価という実際的な目的を常に念頭におく放射生態学的研究にあつては、関連するパラメータを最終的には人間へ適用することを考慮しなければならない。ここでは汚染水産生物の経口摂取による体内被曝線量について決定経路法¹⁷⁾ (Critical pathway method) に基づいて若干考察した。

II 研究方法

1. 実験材料

(1) 海産二枚貝

和歌山県浦神湾で採取したムラサキイソコ貝 *Mytilisepta virgatus* (平均殻長 3.6 ± 0.8 cm, 平均生重量 5.6 ± 2.1 g) を使用した。

(2) 人工海水

Lyman and Fleming の処方¹⁸⁾ に従って調整し、なお使用前にはミリポアフィルター HA WP (0.45 μ m) で濾過して不溶物を除去した。

(3) 餌育水

脱イオン水に八洲薬品製のアクアマリンを溶解し、pH を7.8~8.2に調整の後濾過して使用した。

(4) 放射性物質

使用した放射性コバルトは ^{57}Co と ^{60}Co で、いずれも CoCl_2 0.1N-塩酸溶液である。

無機イオン形コバルトとして使用する場合は上記溶液を希釈調整しそのまま用いたが、有機コバルト錯体として放射性トリスグリシナトコバルト錯体の合成は下記の方法¹⁹⁾ によって行った。

(5) トリスグリシナトコバルト錯体の合成

^{57}Co 0.1N-塩酸溶液 (0.5ml) に担体として塩化コバルト (10mg) を加え、蒸留水で 10ml とし、温浴上で過ホウ酸ナトリウム (862.9mg) を少量づつ加え攪拌する。約30分間加熱したあと静置し、傾斜法により上澄を捨て生成した $^{57}\text{Co}(\text{OH})_3$ の沈殿を数回水洗する。その水酸化物を 25ml の水に浮遊し、グリシン 15.8g を加え時計皿で蓋をして、水分の蒸発を防ぎながら5時間煮沸する。次に反応液を熱いうちに吸引濾過し、濾液をキレックス-100樹脂 (0.61g 乾重量) でパッチ法により処理して、無機イオン形コバルトを除いた後 ^{57}Co -トリスグリシナトコバルト錯体溶液を得た。

なお Table 1 は合成したトリスグリシナトコバルト錯体 (結晶) の元素分析結果を示したものである。

2. 実験装置および方法

(1) 高電圧濾紙電気泳動法

^{57}Co の海水中での泳動挙動を調べるため、下記に示す試験溶液を調整し一次元高電圧濾紙電気泳動法によって検討した。なお一次元高電圧濾紙泳動装置は市販の水平型装置を使用した。濾紙は東洋濾紙 No. 50 (2 \times 40cm) を用い、濾紙帯の中心部に試験溶液の

Table 1 Analytical data of tris cobalt(III) complex. $\text{Co}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; m.w. 317.2

Element	Calculated (%)	Found (%)
Co*	18.6	18.2
H	5.1	5.0
C	22.7	22.5
N	13.2	13.1
O	40.4	37.5
Total	100.0	96.3

* Cobalt was determined by spectrophotometry with Nitroso-R salt.

約 20 μ l を塗布した。

支持電解液 0.1M NaClO_4 , 泳動電圧 1,150V, 泳動電流 \sim 20mA, 泳動槽は四塩化炭素で冷却, 泳動温度 11 ± 1 $^\circ\text{C}$, 泳動時間20分の条件で、同一試料につき3本宛の濾紙を同時に泳動を行った。

泳動後は原点を中心にして (+) 極ならびに (-) 極側に各々 1cm ずつに区切った各分画の放射能の測定値から、分画成分の電気泳動度 (mobility: $\text{mm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}$) を算定した。

I 人工海水中に無担体の ^{57}Co (化学形 CoCl_2 約 500,000cpm/ml) のみを加えグリシンの存在しない溶液 (対照) とグリシンを $4.5 \times 10^{-3}\text{M}$ 加えた溶液を、それぞれ空気流量率約 100ml/min. で連続通気を行ない一定温度 (15 ± 2 $^\circ\text{C}$) の恒温器中で保存した。これらの保存試験溶液の一定量 (20 μ l) を経時的に採取して電気泳動を行った。

II グリシナトコバルト錯体の生成を確認するため安定コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) とグリシンのモル比を 1:100とし、70 $^\circ\text{C}$ で数時間加温攪拌の後、さらに室温で2時間攪拌したものと、安定コバルト濃度は一定 (5mM) でグリシン濃度を 0, 50, 100, 500mM に変えて上記反応を行ったものについて、それぞれ電気泳動を行った。

(2) 赤外スペクトル分析

電気泳動挙動の変化に対応して海水中におけるコバルトの化学形を確認するため、グリシンの存在しない試験溶液 (対照) およびコバルトとグリシンのモル比を変えた溶液のそれぞれを濾紙電気泳動で分離し、コバルトの濃厚スポット部分を温水で溶出し乾固の後、ヌジョールを用いた岩塩板法により赤外スペクトル分

析を行った。

(3) ムラサキインコ貝の飼育

飼育方法としては、前論文¹⁹⁾と同様な装置を使用した。

なお各々の水槽に ⁵⁷Co-トリスグリシナト錯体および無機イオン形 ⁶⁰Co (CoCl₂) をそれぞれ 0.3 μ Ci/ μ g Co/l および 0.8 μ Ci/ μ g Co/l の濃度に添加し、水槽内には排泄物等の再摂取を防ぐため網を張ったポリエチレン枠を入れ、その中にムラサキインコ貝を約85個投入、ガラス綿通気ろ過装置をつけ15 \pm 1 $^{\circ}$ Cの水温で約80日間無投餌条件で飼育した。

(4) 飼育水中の放射性物質の挙動分析

飼育水中の各放射性コバルトの存在状態を調べるためミリポアフィルター HAWP (0.45 μ m) でろ過分画するとともにろ紙電気泳動法によって泳動挙動を調べた。また活性炭への吸着挙動についても検討し、その結果は分配係数で表わした。

(5) ムラサキインコ貝に蓄積された放射能の測定

各々の放射性コバルト汚染水中で飼育しているムラサキインコ貝を経日的に3個体づつ3組とり出し、足糸、外套膜、生殖腺、鰓、閉殻筋、消化管を含む内臓、貝殻、体液の各部位に分けて、それぞれポリエチレン製試験管に入れ新鮮状態で秤量の後、オートガンマウエル計数装置(アロカ製)でその蓄積放射能を測定した。なお飼育水中の放射能濃度に対する比から濃縮係数を算出するとともに指数関数モデルに基づいて摂取率、代謝回転率および濃縮係数を算定した。

また排出実験を行うため汚染水中で約40日間飼育した貝を清浄海水に移し、その放射能排出を約140日間調べ、とり込み実験と同様に指数関数モデルに基づいて解析した。

III 研究結果

1. グリシンの存在しない海水
中での ⁵⁷Co のろ紙電気泳
動¹⁵⁾

グリシンの存在しない海水中での ⁵⁷Co のろ紙電気泳動挙動を調べた結果、約90%以上が泳動度約5 ($u' = 4.67 \pm 0.90$) の

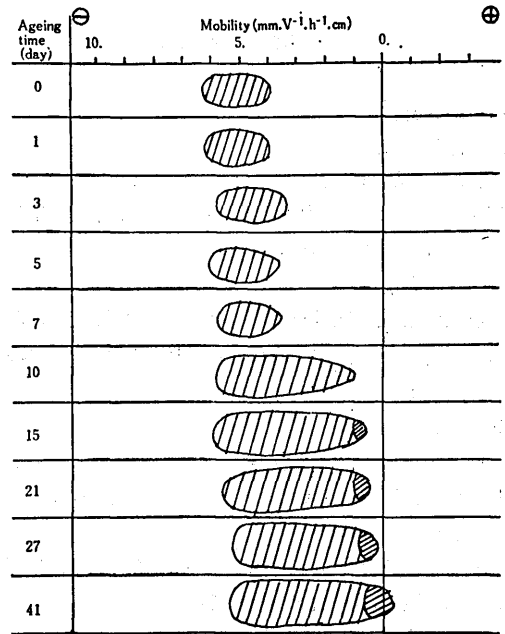


Fig. 1 Paper electrophoretic pattern of CoCl₂ (5mM) in sea water medium without glycine

陽イオン種を示したが数%の中性種と少量の陰イオン種が認められた。

そこでこのような中性種を示すコバルトの化学形を

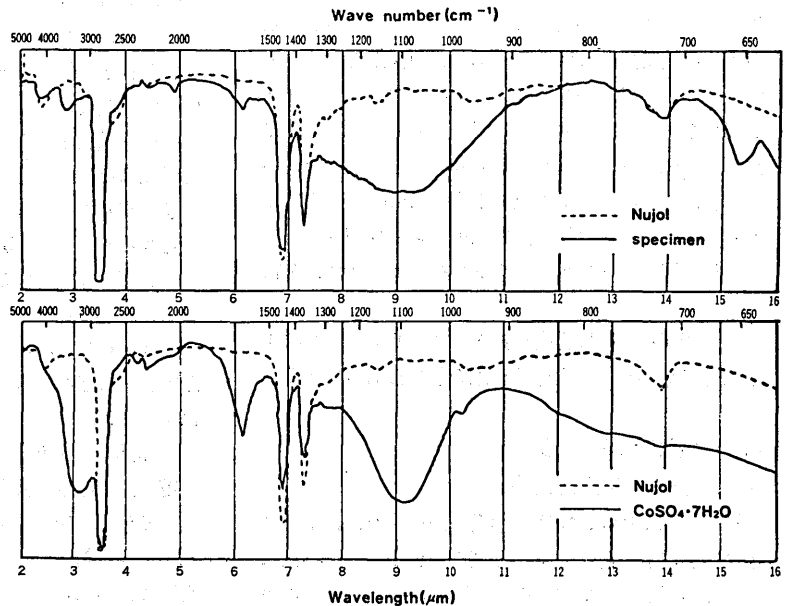


Fig. 2 Infra-red spectra of the eluted specimen of dense spot in Fig.1 and CoSO₄·7H₂O

確認するため、安定コバルト (CoCl_2) を 5mM とし、同様な条件で沝紙電気泳動パターンの変化を調べた。

Fig. 1 はその泳動パターンの変化を示したもので、コバルトイオンの泳動スポット ($u' = 5.74 \pm 0.12$) は海水中での時間経過とともに拡散し、図に示すように 15 日以後においては原点に近いところに濃厚スポットが出現した。コバルトの泳動スポットの拡散はコバルトイオンの加水分解によるものと思われるが、ほぼ原点に出現した濃厚スポットを温水で溶出乾固の後、ヌジョールを用いて岩塩板法で赤外スペクトル分析を行った。

Fig. 2 は溶出した濃厚スポット部分と硫酸コバルトの赤外スペクトルを比較したものである。いずれも波数約 $1,080\text{cm}^{-1}$ に硫酸塩の吸収ピークが認められ、原点に出現したコバルトのスポットはこれらの結果から硫酸コバルトであることが確認された。

2. グリシンの存在する海水中での ^{57}Co の沝紙電気泳動挙動¹⁵⁾

Fig. 3 はグリシンの存在する海水中における ^{57}Co の各イオン種の相対量の経過時間による変化を示したものである。これによると初めに泳動度約 5 ($u' = 4.82 \pm 0.95$) の明らかに陽イオン種として存在 (約 93%) した ^{57}Co は時間とともに減少し、中性種が増加した。また 3 日間以後には泳動度約 2 ($u' = 1.73 \pm 0.01$) の陰イオン種が出現し、時間とともに増加していき 35 日経過後においては中性種と同割合で約 40 数% を示し、陽イオン種は約 10 数% であった。

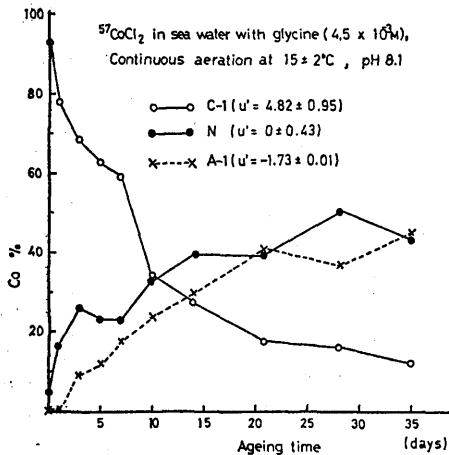


Fig. 3 Relative amount of ionic species of cobalt in sea water with glycine after various ageing time

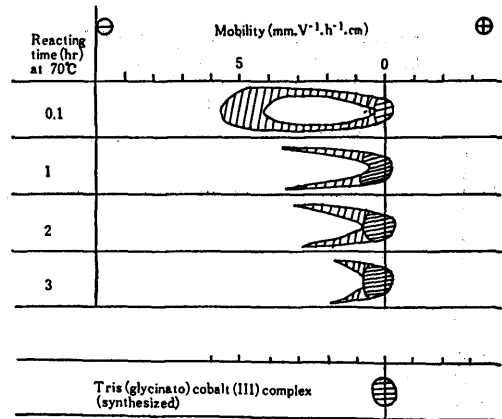


Fig. 4 Paper electrophoretic pattern of cobalt in sea water medium with glycine (5 mM of cobalt and 500mM of glycine)

Table 2 Infra-red data of the specimens

Specimen	Absorption peak (cm^{-1})		
	H ₂ O	NH ₂	COO-
Glycine		3126 s	1605 s
Tris cobalt (III) complex, synthesized	3450 w	3165 s	1620 s
Glycinato cobalt complex, eluted spot	3450 w	3167 s	1629 s

w: weak
s: strong

そこでこのような電気泳動挙動の変化に対応して、コバルトの化学形を確認するためコバルト 5mM、グリシン 500mM で海水中における反応時間によるコバルトの沝紙電気泳動パターンの変化を調べた結果、Fig. 4 に示すように時間の増加とともに泳動度の大きいコバルトは減少し、ほぼ原点に濃厚なスポットが成長することが認められた。

この濃厚スポット部分 ($u' = 0.23 \pm 0.05$) を温水で溶出し乾固の後、ヌジョールを用いて岩塩板法により作成した試料と合成したトリスグリシナトコバルト錯体およびグリシンの赤外分析結果を Table 2 に示した。

これらの結果からわかるように、それぞれアミノ基、カルボキシル基の吸収ピークが認められ、またグリシナトコバルト錯体では配位水の吸収ピークも認められ、上記の濃厚スポット部分がグリシナトコバルト錯体であることが確認されるとともに、70°C 3 時間、さらに室温 2 時間の反応ではほぼ定量的にグリシナトコ

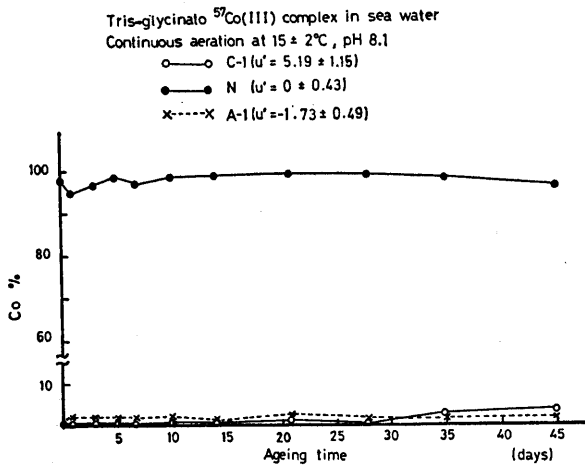


Fig. 5 Relative amounts of ionic species of tris-glycinate Co(III) complex in sea water after various ageing time

Tris-glycinate ^{57}Co (III) complex in rearing water for mussels, Continuous aeration at 15°C , pH 8.1

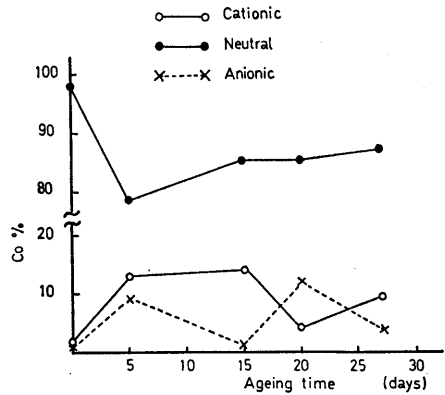


Fig. 6 Relative amounts of ionic species of tris-glycinate ^{57}Co (III) complex in rearing water for mussels after various ageing time

コバルト錯体が生成されることが分った。

次にこのようなグリシナトコバルト錯体の生成に及ぼすグリシン濃度の影響を検討するため、安定コバルト濃度は 5mM で一定とし、グリシン濃度を $0, 50, 100, 500\text{mM}$ として変えた場合、グリシン濃度の増加とともにグリシナトコバルト錯体の生成量が増加し、反応速度も大きくなることが認められた。

3. トリスグリシナトコバルト錯体の汚紙電気泳動挙動¹⁵⁾

Fig. 5 は ^{57}Co を用いて合成したトリスグリシナトコバルト錯体の人工海水中における汚紙電気泳動挙動の変化を示したものである。 $15 \pm 2^\circ\text{C}$ で45日間連続通気の後でも、約95%以上は原点に残留し、陽イオンあるいは陰イオン挙動を示すものは数%以内であり、トリスグリシナトコバルト錯体は単純な海水中では極めて安定であることがわかる。しかしムラサキイノ貝の飼育水中においては Fig. 6 からわかるように27日間の観察期間中において、トリスグリシナトコバルト錯体の約70~80%は原点に残留したが、それぞれ約10%前後の陽イオン種ならびに陰イオン種の存在が認められた。

このことはトリスグリシナトコバルト錯体が海産生物の代謝過程にもなって変化することを示唆しているものと思われる。

4. 飼育水中における有機コバルト錯体と無機イオン形コバルトの挙動¹⁵⁾

飼育水中に投入した ^{57}Co -トリスグリシナト錯体(以下有機形コバルトと略す)と無機イオン形 ^{60}Co (以下イオン形コバルトと略す)の存在状態をミリポアフ

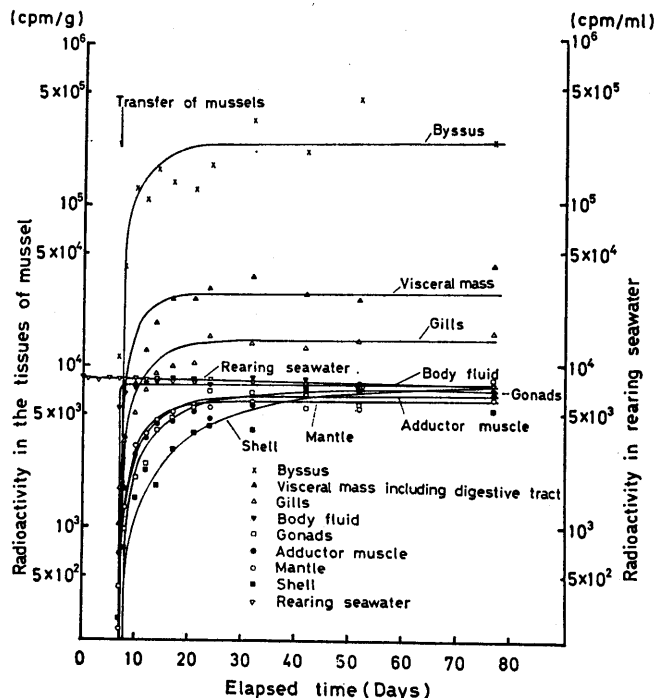


Fig. 7 Uptake of ^{57}Co (organic) by various tissues of mussel

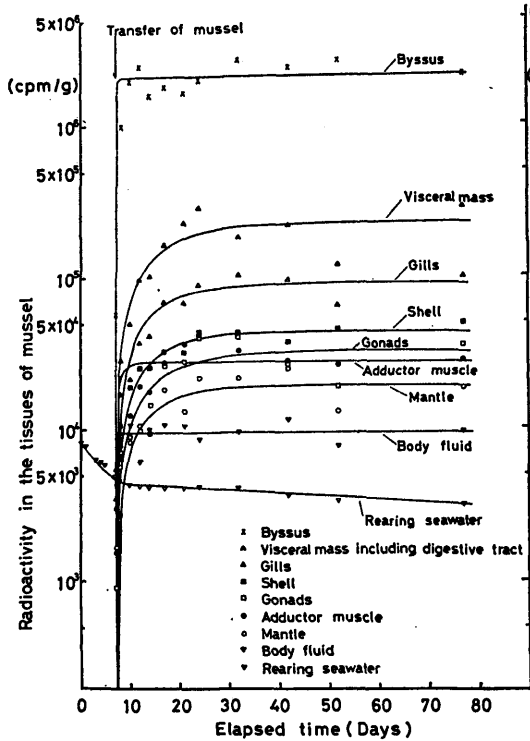


Fig. 8 Uptake of ^{60}Co (inorganic) by various tissues of mussel

フィルター HAWP (0.45 μm) で濾過分画して調べた結果、両化学形コバルトはともにフィルターへの吸着率は1%以下で、そのほとんどが可溶性であった。なお飼育日数にともなつての経時的变化はほとんど認められなかった。

一方、活性炭への分配係数は、イオン形コバルトの場合28.8であったのに対して有機形コバルトの方が大きく263.8であった。

濾紙電気泳動ではイオン形コバルトは陽イオン種が優性であったが、有機コバルトにおいてはFig. 6からもわかるように中性種が70~80%以上を占めていた。

5. ムラサキインコ貝による 両化学形コバルトの蓄積および濃縮係数

有機形コバルトの臓器、組織別による蓄積放射能濃度の経日的変化を Fig. 7 に示した。

これらの結果からもわかるように、体液への蓄積放射能濃度は1日でみかけの平衡に達したが、貝殻をのぞく他の臓器、組織は約20日間を要し、貝殻においては約40日で平衡に達した。

蓄積放射能濃度は足糸が非常に高く、続いて消化管

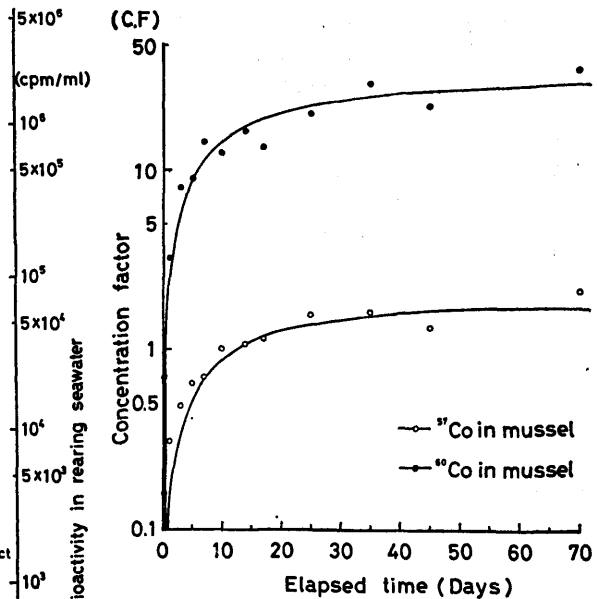


Fig. 9 Concentration factor for ^{67}Co (organic) and ^{60}Co (inorganic) in the whole-body of mussel

を含む内臓、鰓の順であった。

イオン形コバルトでは (Fig. 8) 足糸、閉殻筋および体液への蓄積放射能濃度は1~3日でみかけの平衡値に達したが、他の臓器、組織は約20日間であった。また蓄積放射能濃度は有機形コバルトと同じように足糸が非常に高く、次に消化管を含む内臓、鰓の順である。

ムラサキインコ貝全身当りの濃縮係数を経日的に観察した結果は Fig. 9 のとおりである。

両化学形コバルトはともに約25日でみかけの平衡値に達し、その時の濃縮係数は有機形コバルト1.6であったのに対してイオン形コバルトでは26.2であった。

Table 3 は指数関数モデルに基づいて算出した臓器、組織別の両化学形コバルトの摂取率 (u)、代謝回転率 (β) および濃縮係数 (CF) を表わした。

摂取率は体液を除いてイオン形コバルトが有機形コバルトよりも全般的に高く、とくに足糸への値が非常に高かった。

代謝回転率においては有機形コバルトの体液での値は他の臓器、組織にくらべて高く約59であった。このことから蓄積放射能がみかけの平衡値に達するのに体液が他の臓器、組織より速いことがわかる。これに比して貝殻での値は約0.05で蓄積平衡値に達するのにかなりの日数を要したことになる。

Table 3 Rate of uptake, turnover rate and concentration factor for ^{57}Co (organic) and ^{60}Co (inorganic) in various tissues of mussel (Calculated from the uptake experiments)

Tissues	Rate of uptake (U)		Turnover rate (B)		Concentration factor			
	^{57}Co	^{60}Co	^{57}Co	^{60}Co	Estimated (U/B)		Observed (average)	
					^{57}Co	^{60}Co	^{57}Co	^{60}Co
Byssus	6.10	2560.43	0.21	5.40	29.05	474.15	36.5	657.9
Body fluid	54.71	32.99	59.02	15.36	0.93	2.15	1.0	2.4
Mantle	0.15	0.64	0.20	0.15	0.75	4.27	0.7	5.4
Gonads	0.10	0.91	0.11	0.12	0.91	7.58	0.8	8.8
Gills	0.35	2.65	0.20	0.13	1.75	20.37	1.8	24.5
Visceral mass	1.00	5.81	0.29	0.11	3.45	52.82	4.0	59.0
Adductor muscle	0.14	6.82	0.17	1.09	0.82	6.26	0.8	8.5
Soft parts (except byssus)	0.32	4.41	0.24	0.45	1.33	9.80	1.4	13.0
Shell	0.045	1.39	0.049	0.14	0.92	9.93	0.7	11.0
Whole body	0.129	2.22	0.085	0.10	1.52	22.20	1.6	26.2

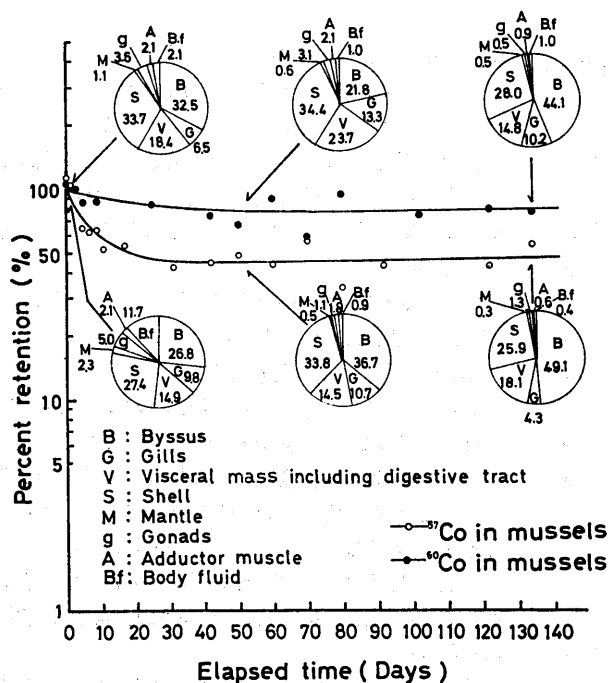


Fig.10 Elimination and distribution of ^{57}Co (organic) and ^{60}Co (inorganic) in the whole-body of mussels

イオン形コバルトの代謝回転率は体液が高く、続いて足糸、閉殻筋の順であった。臓器、組織別の濃縮係数では、実験観察値から得ら

れた値は指数関数モデルに基づき u/β から算出した値よりもいくぶん高い傾向が見られたが、ほぼ同様な値であった。

なお、有機形コバルトの臓器、組織別の濃縮係数は、足糸>消化管を含む内臓>鰓>体液>貝殻>生殖腺>閉殻筋>外套膜の順になり、またイオン形コバルトでは、足糸>消化管を含む内臓>鰓>貝殻>生殖腺>閉殻筋>外套膜>体液の順であった。

6. ムラサキインコ貝からの両化学形コバルトの排出

ムラサキインコ貝全身からの有機形コバルトおよびイオン形コバルトの排出状況を調べた結果を Fig. 10に示した。

有機形コバルトは約40日で約55%、イオン形コバルトは約70日で約25%が排出されたが、いずれもその後の排出は非常に緩やかであった。

これらの結果から全身での初期排出は有機形コバルトの方が大きかったが、両化学形とも長短二つの成分からなる排出パターンが認められた。

各臓器、組織別の放射能分布をみると、当初両化学形コバルトはともに貝殻>足糸>消化管を含む内臓>鰓の順であった放射能分布率が、排出134日目におい

Table 4 Biological half-life, elimination rate and percent retention for ^{57}Co (organic) and ^{60}Co (inorganic) in various tissues of mussel (calculated from elimination experiments)

Tissue	r_1^2		Kb1		Tb1		P1		r_2^2		Kb2		Tb2		P2	
	^{57}Co	^{60}Co	^{57}Co	^{60}Co	^{57}Co	^{60}Co	^{57}Co	^{60}Co	^{57}Co	^{60}Co	^{57}Co	^{60}Co	^{57}Co	^{60}Co	^{57}Co	^{60}Co
Byssus	0.86	0.85	0.0454	0.0644	15.3	10.8	22.7	32.6	0.61	0.72	0.0063	0.0035	109.3	198.2	77.3	67.4
Body fluid	0.85	1.00	0.4669	0.1327	1.5	5.2	84.5	68.6	0.82	0.84	0.0121	0.0112	57.3	61.9	15.5	31.4
Mantle	0.86	0.82	0.1943	0.1392	3.6	5.0	80.6	70.7	0.68	0.61	0.0034	0.0020	203.8	346.5	19.4	29.3
Gonads	0.91	0.86	0.1339	0.1196	5.2	5.8	73.8	68.4	0.42	—	0.0039	—	177.7	—	26.2	31.6
Gills	0.78	0.67	0.2815	0.8150	2.5	0.9	43.2	31.8	—	—	—	—	—	—	56.8	68.2
Visceral mass	0.74	0.87	0.0656	0.1929	10.6	3.6	54.0	53.7	0.63	0.72	0.0013	0.0014	533.1	495.0	46.0	46.3
Adductor muscle	0.91	0.90	0.3698	0.3496	1.9	2.0	46.0	49.2	0.77	0.62	0.0070	0.0051	99.0	135.9	54.0	50.8
Soft parts (except byssus)	0.86	0.81	0.1233	0.0912	5.6	7.6	47.1	30.8	0.59	0.58	0.0031	0.0039	224.0	176.0	52.9	69.2
Shell	0.52	0.61	0.0718	0.1658	9.7	4.2	24.4	25.1	0.57	0.83	0.0040	0.0038	173.5	179.4	75.6	74.9
Whole body	0.82	0.63	0.1331	0.0409	5.2	16.9	55.2	24.9	—	—	—	—	—	—	44.8	75.1

r_1^2, r_2^2 : Coefficient of determination P1, P2 : Percent retention(%) P1 + P2 = 100%

Kb1, Kb2 : Elimination rate (Day⁻¹) Suffix 1, 2 denote the short and long

Tb1, Tb2 : Biological half-life (Days) components, respectively

て両化学形コバルトはともに足糸への残留放射能割合が高く、全放射能の約44~49%を占めていた。

Table 4はムラサキインコ貝の臓器、組織別による両化学形コバルトの排出について、最小二乗法で算出した生物学的半減期、排出率(排出速度)および保有率を示した。

両化学形コバルトの排出曲線から短生物学的半減期(1.5日~5.8日)で、そのほとんどの放射能が排出さ

れる臓器、組織としては、体液、外套膜、生殖腺などがあげられる。

それとは逆に生物学的半減期が長く、かつ、放射能保有率の高いものとしては足糸である。

貝全体を軟部と貝殻に分けて両化学形コバルトの長、短生物学的半減期およびその排出率を調べた結果、軟部における両化学形コバルトの短半減期成分の生物学的半減期はほぼ類似していたが、その場合のそ

Table 5 Mass balance of the radiocobalt in the system (78 days after the addition of radiocobalt)

Component	Organic cobalt in ^{57}Co -triglycinate		Ionic cobalt in $^{60}\text{CoCl}_2$	
	Quantity (Wet weight)	Mass balance	Quantity (Wet weight)	Mass balance
Mussels	165.4 g	0.8%	159.2 g	7.3%
(Soft parts)	(68.3) g	(0.6)%	(68.7) g	(5.1)%
(Shell)	(97.1) g	(0.2)%	(90.5) g	(2.2)%
Glass wool filter including residue	16.6 g	1.6%	13.4 g	28.2%
Rearing seawater	20000.0ml	92.7%	20000.0ml	50.7%
Suspended matter	2.0 g	0.7%	1.6 g	6.6%
Experimental vessel		4.2%		7.2%
Total		100.0%		100.0%

それぞれの保有率は有機形コバルトが約47%、イオン形コバルトでは約30%であった。

貝殻における短生物学的半減期は有機形コバルト9.7日、イオン形コバルトでは4.2日であり、両者に2倍余りの差が見られた。しかしその保有率はともに約25%であった。一方、長半減期成分の生物学的半減期は両化学形ともに約170日で、また保有率も約75%であった。

7. 餌育水槽中における両化学形コバルトの物質改支

とり込み実験終了後の各実験系での有機形コバルトおよびイオン形コバルトの物質収支を調べた結果はTable 5に示すとおりである。

これらの結果からもわかるように有機形コバルトの約90%が餌育水中に存在していたのに対してイオン形コバルトでは約50%であった。

そしてまたムラサキインコ貝への蓄積放射能をはじめ通気ろ過装置に用いたガラス綿、水中懸濁物および実験水槽等への吸着放射能はいずれにおいても有機形コバルトよりもイオン形コバルトの方がその割合が高かった。

そしてこれらの結果は海洋環境中における放射性コバルトの挙動ならびに分布が有機コバルト錯体であるトリスグリシナトコバルト錯体と無機イオン形コバルトでは異なることを示すものであると思われる。

IV 考 察

海水中における放射性コバルトの物理化学的挙動については既に報告²⁰⁾したが、本論文においては高電圧ろ紙電気泳動法による分離と赤外スペクトル分析法の併用により、溶存有機物としてグリシンの存在する場合と存在しない場合について、それぞれグリシナトコバルト錯体および硫酸コバルトの存在が確認された。

そこで化学形の確かなグリシナトコバルト錯体として合成したトリスグリシナトコバルト錯体の人工海水中ならびにムラサキインコ貝の餌育水中での安定性を調べた。

それによると前者においては、その泳動帯はほぼ原点に残留しておりろ紙泳動帯の分布に経時的な変化はほとんどみられず、単純な海水中では極めて安定であることがわかった。しかし後者の実験では、約30日間の餌育期間中トリスグリシナトコバルト錯体の約70~80%が原点に残留したが、それぞれ泳動度の異なる2~3の陽イオン種および陰イオン種が少量(~11%)

認められた。このことはトリスグリシナトコバルト(Ⅲ)錯体が海産生物の代謝過程にともなって変化することを示唆しているものと思われる。

餌育水中における有機形コバルトおよびイオン形コバルトの存在状態をろ過分画によって調べた結果、両化学形コバルトはともにミリポアフィルター HAWP(孔径0.45 μ m)への吸着率は1%以下であることから可溶性で存在していたことがわかる。

有機コバルト錯体の生物学的挙動については前述したようにV-B₁₂(シアノコバラミン)については既に研究報告があり^{10,11)}、無機イオン形コバルトと異なることが知られている。

しかしアミノ酸錯体については、適当な濃縮法が開発されていないため自然海水中におけるその存在はまだ確認されていないが、その存在の可能性は示唆されており¹⁴⁾、また本実験の結果からもそのことが肯定されるものと思われるが、その生物学的挙動については全く知られていない。

そこで海水中における放射性コバルトの指標生物としてよく知られているムラサキインコ貝を用いて、有機コバルト錯体として合成したトリスグリシナトコバルト錯体と、無機イオン形コバルトの摂取、蓄積ならびに排出について比較検討した。既に清水ら²¹⁾により指摘されているように足糸に高い濃縮が認められ、消化管を含む内臓と鰓がそれに続いたが、これらの高濃縮の臓器、組織は両化学形で差は認められなかった。

しかし貝殻においては無機イオン形コバルトの方がトリスグリシナトコバルト錯体よりも濃縮順位が高く、Lowmanら¹¹⁾の二枚貝によるシアノコバラミンについての実験結果とよく似た結果を示した。また生殖腺、閉殻筋、体液などにおける摂取、蓄積においては両化学形で少し異なっていた。

本実験においては放射性コバルトの試料調製の都合上、両化学形コバルトの餌育水中における比放射能を同一にすることができず、放射性トリスグリシナトコバルト錯体の方が放射性無機イオン形コバルトよりも幾分担体量が多かったが、この比放射能の違いが生物学的挙動、とくに摂取率、代謝回転率などに影響を及ぼした可能性を否定することはできない。檜山ら^{22,23)}および清水²⁴⁾は放射性コバルト(無機イオン形コバルト)の海産生物による摂取、蓄積においてコバルト担体の増加は代謝回転率の上昇を来すことを報告しているが、本実験の結果では軟部、貝殻の両組織において無機イオン形コバルトの方が代謝回転率はむしろ

大きかった。

これらの結果はムラサキインコ貝による放射性コバルトの蓄積において、化学形が違えば当然のことながら担体量の増加の影響もまた異なってくることを示している。

一方体外への排出については、有機コバルト錯体であるトリスグリシナトコバルト錯体の方が無機イオン形コバルトよりもその初期排出は大きかったが、同様な結果は Lowman ら¹¹⁾ の二枚貝によるシアノコバラミンと無機イオン形コバルトの比較実験においても報告されている。しかしながら足糸を除く軟部における長半減期成分の排出については、有機コバルト錯体の方が無機イオン形コバルトよりもむしろ小さかった。また両化学形コバルトの体内分布については、有機コバルト錯体の軟部における分布が無機イオン形コバルトよりも少し大きかったが、全体の傾向としては軟部および貝殻部の分布において、前述の Lowman ら¹¹⁾ の指摘したような著明な差はみられなかったが、これは有機コバルトの化学形の違いによるものではないかと思われる。

とり込み実験終了後に算出した両化学形コバルトのそれぞれの実験系における物質収支については、有機コバルトと無機イオン形コバルトの間で著明な差がみられた。すなわち有機コバルト錯体であるトリスグリシナトコバルト錯体では、その90%以上が餌育水中に存在したのに対して無機イオン形コバルトにおいては僅かに50%程度であり、またムラサキインコ貝、水中懸濁物および実験装置などへの蓄積、分布は無機イオン形の方が大きかった。これらの結果は本実験において、両化学形コバルトの環境海水中における比放射能の違いを考慮しても、コバルトのアミノ酸錯体であるトリスグリシナトコバルト錯体の海洋環境中における挙動と分布が無機イオン形コバルトと異なることを示すものであり、海洋環境中に放出された放射性コバルトの影響評価の点から重要であると思われる。

生態系への放射能あるいは放射線影響の評価という実際のな目的を常に念頭におく放射生態学的研究にあつては、関連するパラメータを最終的には人間へ適用することを考慮しなければならない。

そこで原子力施設から環境水圏への放射性物質の放出にともなう人体の被曝線量を評価する場合、それぞれの地点での水圏中放射性物質の濃度ならびに水産生物への濃縮係数、およびそれらの1日当りの摂取量など被曝線量評価に必要なパラメータに値を与えることによって施設周辺住民の放射性物質による全身および

決定臓器の被曝線量が推定されている。

すなわち、汚染水産生物の経口摂取による体内被曝線量は決定経路法¹²⁾ (critical pathway method) に基づいては次式により算定される。

すなわち、

$$r = r_0 \times A / 2.2 \times 10^3 \text{ (MPC)}_w$$

ここで、 r : 決定臓器の被曝線量 (rem/yr)

r_0 : 決定臓器の職業人に対する最大許容線量 (rem/yr)

A : 1日当りの放射性物質の摂取量 (Ci/day)

$(\text{MPC})_w$: ICRP が定めた職業人に対する飲料水中の放射性物質の最大許容濃度 (Ci/ml)

したがって、 $2.2 \times 10^3 \text{ (MPC)}_w$ は職業人1日当りの放射性物質の最大許容摂取量 (Ci/day)

このうち、1日当りの摂取量 A は次式によって求められる。

$$A = C_{MF} \times R = C_{sw} \times F \times R$$

ここで、 R : 1日当りの水産生物の摂取量 (g/day)

C_{MF} : 水産生物の可食部中の放射性物質濃度 (Ci/g)

C_{sw} : 水圏中の放射性物質の濃度 (Ci/ml)

F : 水産生物における放射性物質の濃縮係数

この式を用いて推定をおこなう場合、特に R すなわち水産生物摂取量は人によってかなりの相違が考えられるとともに地域によっても異なる。したがって実際の評価においては、それぞれの地域における決定グループについての水産物消費実態調査が必要であり、それに基づいた数値が採用される。

ただし、小児などのように MPC 計算に用いた標準人のパラメータと大きく相違する要因があるときは、適宜補正を要することになる。

V 要 約

海産二枚貝であるムラサキインコ貝を用いて、有機コバルト錯体として合成したトリスグリシナトコバルト錯体と無機イオン形コバルトの摂取、蓄積および排出についての比較実験を行うとともに、海水中におけるコバルトとグリシンの相互作用を高電圧汚紙電気泳動法によって調べ、また合成したトリスグリシナト

コバルト(Ⅲ)錯体の海水水中での安定性ならびに海産二枚貝の飼育水槽中における泳動挙動についても検討した。

(1) 海水中におけるコバルトイオンはグリシンが存在しない場合、時間とともに加水分解されるが、またイオン対として硫酸コバルトが生成されることを赤外スペクトル分析によって確認した。一方グリシンの存在する場合にはグリシナトコバルト錯体が生成されることを確認し、またグリシン濃度の増加によってその生成量も増加することがわかった。

(2) トリスグリシナトコバルト(Ⅲ)錯体は単純な海水水中では、極めて安定でその泳動帯はほとんど原点に残留して変化しなかった。一方海産二枚貝の飼育水中では約70~80%が原点に存在していたが、泳動度の異なる陽イオン種および陰イオン種が認められた。このことはトリスグリシナトコバルト(Ⅲ)錯体が海産生物の代謝過程にともなう変化することを示唆しているものと思われる。

(3) ムラサキインコ貝の各部位への有機コバルト錯体および無機イオン形コバルトの摂取、蓄積を比較すると、両化学形とも足糸への蓄積が特に高く、内臓、鰓がこれに続いたが、貝殻への蓄積はイオン形の方が高順位であった。

(4) ムラサキインコ貝全身当りの濃縮係数は有機形コバルト1.6であったのに対して無機形コバルトでは26.2であった。なお濃縮係数は何れの部位でもイオン形の方が大きかった。

これら濃縮係数の値は実験観察値と指数関数モデルに基づいて算出した値がほぼ同じであった。

(5) ムラサキインコ貝全身からの両化学形コバルトの排出状況を調べた結果、初期排出は有機形コバルトの方が大きかったが、両化学形とも長および短二つの成分からなる排出パターンが認められた。貝全体を軟部と貝殻に分けての生物学的半減期およびその保有率は、長および短の両生物学的半減期の成分割合において両化学形でそれぞれ異なっていることが認められた。

(6) とり込み実験終了後に算出した両化学形コバルトの各実験系における物質収支は、有機形コバルトにおいては約90%が飼育水中に存在したのに対して無機イオン形コバルトでは50%程度であった。

これらの結果から有機コバルト錯体の海水水中での挙動と分布が無機イオン形コバルトと異なることが認められた。

参考文献

- 1) Polikarpov, G. G.: Radioecology of Aquatic Organisms, North-Holland Publishing Co. (1966).
- 2) Lowman, F. G., Rice, T. R. and Richard, F. A.: Radioactivity in the Marine Environment, NAS (1971).
- 3) Lowman, F. G., Ting, R. Y.: Radioactive Contamination of the Marine Environment, 369 (IAEA-SM-158/23), IAEA, Vienna (1973).
- 4) Robertson, D. E.: Marine Radioecology, 21, OECD-ENEA, Paris (1971).
- 5) Sugimura, Y.: Chemical behavior of radioactive materials in oceans, presented to the Colloquium on Environmental Radioactivity, Tatsunokuchi, Ishikawa Pref. Dec. (1977).
- 6) Callahan, C. M., Pascuai, J. M. and Lai, M. G.: USNRDL-TR-67-10 (1966).
- 7) Fukai, R. and Murray, C. N.: Environmental Behavior of Radionuclides Released in the Nuclear Industry, IAEA, Vienna, 217 (1973).
- 8) Kimura, Y. and Honda, Y.: Radioisotopes, **25**, 527~533 (1976).
- 9) 鈴木 顕介, 池田 長生: Radioisotopes, **23**, 373 (1974).
- 10) Ericson, L. E.: Chem. and Ind. London, 34, 829~830 (1952).
- 11) Lowman, F. G. and Ting, R. Y.: Radioactive Contamination of the Marine Environment, IAEA, Vienna, 269~384 (1973).
- 12) Kimura, K. and Ichikawa, R.: Accumulation of radiocobalt by marine organisms (II). Abstract of the 13th Annual Meeting of the Japan Radiation Research Society, Tokyo, Oct., 236 (1970).
- 13) 上野 景平: キレート化学(5), 南江堂, 385~386, (1975).
- 14) Siegel, A.: Organic Compounds in Aquatic Environments (Faust, S. D. and Hunter, J. V., eds.), Marcel Dekker, Inc. New York, 265~295 (1971).
- 15) Honda, Y. and Kimura, Y.: J. Faculty of Science and Technology, Kinki Univ., **13**, 171~175 (1978).
- 16) 本田 嘉秀, 木村 雄一郎: 第21回放射化学討論会講

- 演要旨集, 140~141 (1977).
- 17) Preston, A.: Disposal of Radioactive Waste (Proc. of the NEA Information Meeting, Paris, 1972) 121 (1972).
 - 18) Lyman, J. and Fleming, P.H.: J. Mar. Res., **3**, 134 (1940).
 - 19) 木村雄一郎, 小川喜弘, 本田嘉秀, 桂山幸典: 近畿大学原子力研究所年報, **18**, 15~35 (1981).
 - 20) 木村雄一郎, 小川喜弘, 本田嘉秀, 桂山幸典: 近畿大学原子力研究所年報, **17**, 21~38 (1980).
 - 21) Shimizu, M., Kajihara, T., Suyama, I. and Hiyama, Y.: J. Radiat. Res., **12**, 17~28 (1971).
 - 22) Hiyama, Y. and Shimizu, M.: Rec. Oceanogr Wks Japan, **7**, 43~77 (1964).
 - 23) Hiyama, Y. and Khan, J.M.: Rec. Oceanogr Wks Japan **7**, 77~106 (1964).
 - 24) Shimizu, M.: Design of Radiotracer Experiments in Marine Biological Systems, Technical Reports Series No. 167, IAEA, Vienna, 121~136 (1975).